

# A study on micro reactor for miniature power sources

|        |   |
|--------|---|
| 著者     | 吉田 和司   |
| 号      | 51  |
| 学位授与番号 | 2173  |
| URL    | <a href="http://hdl.handle.net/10097/37552">http://hdl.handle.net/10097/37552</a> |

|           |   |
|-----------|---|
| 氏名        | よしだ かずし<br>吉田 和司  |
| 授与学位      | 博士(工学)  |
| 学位授与年月日   | 平成19年 3月14日   |
| 学位授与の根拠法規 | 学位規則第4条第2項  |
| 最終学歴      | 平成11年3月<br>筑波大学大学院工学研究科物理工学専攻博士課程前期課程修了                                       |
| 学位論文題目    | A Study on micro reactor for miniature power sources<br>(小形電源用マイクロリアクタに関する研究) |

|        |    |        |      |         |      |
|--------|----|--------|------|---------|------|
| 論文審査委員 | 主査 | 東北大学教授 | 江刺正喜 | 東北大学教授  | 桑野博喜 |
|        |    | 東北大学教授 | 湯上浩雄 | 東北大学助教授 | 田中秀治 |

## 論文内容要旨

携帯電話・ノートパソコンを代表とする携帯型電子機器の電源として、現在それらのほとんどでリチウムイオン二次電池が使用されている。バッテリー性能の緩やかな向上と同時に、携帯型電子機器の省電力化も進んだため、連続使用時間に対するユーザの不満は、現状のところ必ずしも顕在化していない。しかし、リチウムイオン二次電池のエネルギー密度は理論限界に近づきつつあり、今後、一層増えると考えられる携帯型電子機器のエネルギー需要に応えるためには、リチウムイオン二次電池の理論限界を超えるエネルギー源が望まれる。また、リチウムイオン二次電池は、充電に時間を要し、リサイクルが難しい上、使用後の廃棄物が環境汚染の原因になるという問題がある。このような背景から、燃料が含む多量の化学エネルギーを利用することを目的とする研究が盛んになってきた。リチウムイオン電池の理論限界は 600 Wh/L 程度と見積もられている。これに対し、一般的な炭化水素系の燃料のエネルギー密度は 5000 ~ 13000 Wh/L で、発電機の効率を数%以上にできれば、リチウムイオン電池のエネルギー密度を超える電源となり得る。さらに、燃料を使用する場合には、燃料を補充または燃料容器を交換することになり、充電に時間をかける必要がなくなる。また、燃料が充填された再生可能カートリッジが流通すれば、ゴミなどの環境問題も緩和する。

システムやデバイスを超小型化する技術として、MEMS 技術が急速に発展し、圧力センサや慣性センサ、インクジェットや DMD (Digital Mirror Device) などのアクチュエータなどが実用化され、今では広く知られる技術分野となった。しかし、微小空間構造体での燃焼などの化学反応や物理化学現象の振舞いは、まだ、深くは解明されていない。これらの微小空間での物理化学現象の研究に、MEMS 技術を用いることが、マイクロ TAS (Total Analysis System) やマイクロリアクタの分野で、盛んに行われている。微小空間での燃焼現象の解明は、エンジン、タービン、熱供給源などを超小型化することを可能にし、これらを利用する新たなエネルギー源への応用や、さらには従来の電源性能を凌駕するデバイスを作製することを可能とする。

以上のことから、本研究では、高いエネルギー密度を有する燃料を用いた微小空間燃焼を利用して、数百 mW から数 W レベルの発電量を得るデバイスの MEMS 技術による作製と、係るデバイスが成立するかの検証とを目的とする。具体的には、熱電発電と燃料電池のシステムを作製・検証する。電源デバイスの構成要素としてマイクロ触媒燃焼器、発電デバイスとして熱電発電器、燃料電池用の水素供給手段として燃料改質器を作製する。さらに、これらのデバイスは何らかの手段で発電システムへ燃料供給をする必要があり、そのデバイスとしてマイクロバルブを作製する。

マイクロ燃焼器は、熱電発電器、改質器共に必要な構成要素であり、他のエネルギー源でも、熱エネルギーや、圧力・体積の増加による運動エネルギーの発生源として応用できるデバイスである。微小空間燃焼では、消炎距離以下になり火炎燃焼は維持できないこと、微小流路では、混合流体の流速が早くなることで、火炎の吹き飛びが起こることや、その流速が早すぎて燃料への熱伝達が十分におこなわれないこと、体積辺りに占める表面積比が大きくなり表面の熱伝達による熱散逸が大きくなることなどがあり、微小空間安定燃焼は困難である。消炎距離や火炎の吹き飛びの問題については、火炎燃焼を伴わない触媒燃焼を利用することにした。熱散逸については微小空間燃焼をモデル化して、そのモデルを基に、マイクロ燃焼器の設計に必要なデータを実験から得ることにした。対象とする燃料としては、エネルギー密度や、一般に普及していることなどを理由にブタンとし、ブタンを主軸に安定して燃焼できる燃焼器の作製を目標とした。マイクロ燃焼器はガラスとシリコンとで構成され、燃焼室はチタニアを担体とした白金触媒を形成した。作製当時は、論文でのマイクロ燃焼器でのブタン自立安定燃焼の報告例は数件であったが、本研究では、容積 17mm<sup>3</sup> の<sup>3</sup>マイクロ燃焼器でブタンの自立安定燃焼を確認した。温度分布は、燃焼器平均表面温度が 235℃ のとき、温度範囲±50℃以下に 90% の領域が収まる結果が得られた。また、ブタンの燃焼範囲を測定し、燃焼が可能であった最小ブタン流量は 1.25 sccm であった。また、ガスクロマトグラフによる未燃ブタンの分析から、燃焼器のブタンに対する活性化エネルギーをアレニウスプロットより算出し、ブタンの反応時間を温度の関数として計算した。計算結果から、活性化エネルギーを数%低減することで、常温付近でのブタン燃焼が可能であることを示した。ここで作製された燃焼器を、熱電発電器と燃料改質器に搭載した。

熱電発電はゼーベック効果を利用した発電で、熱エネルギーを電気エネルギーに変換するものである。従来の小型熱電発電器の研究は、全てが半導体プロセスで作製できるように、熱伝導率の低いシリコン窒化膜メンブレンなどの上に、シリコンゲルマニウムや金属などの熱電材料を形成していた。しかし、これらの構造では、燃焼器からの熱は熱電素子以外を伝導し、熱を有効に利用できなかった。また、これらで使用された熱電材料は熱電性能指数が低いいため、発生電力は数μW であった。これらを解決するために、本研究では、熱電材料には常温付近で熱電性能指数の高い材料の BiTe 系材料を使用し、燃焼器からの伝導熱は熱電素子のみを通過する構造をとり、燃焼器体積を小さくするために平板マイクロ燃焼器を使用し、その両面からの熱を利用する構造の発電器を設計した。熱電発電器の性能は、数百 mW レベルの出力、3%以上の変換効率、炭化水素燃料で燃焼・発電することを目指した。体積 14 mm × 10 mm × 6.8 mm (0.95cm<sup>3</sup>) の熱電発電器を作製した。ブタンを燃料としたとき、熱電材料の熱伝導路が付加されたことで、燃焼器の放熱量が多量になり、燃焼は起こらず発電しなかった。よって水素を燃料として実験した。本熱電発電器で、水素の流量 36.1 sccm、空気流量 92.4 sccm、燃焼熱 7.7 W、負荷抵抗 5.8 Ω の条件のとき、最大出力 178.2 mW、最大効率 2.30 % の特性を得た。また、燃焼器と熱電モ

ジュールを別にして、熱電モジュールの上下の温度を測定しながら、メタノールを燃料として発電特性を測定した。メタノール流量  $9.7 \times 10^{-4} \text{ mol/min}$ 、空気流量  $200 \text{ sccm}$ 、燃焼熱  $12.3 \text{ W}$ 、負荷抵抗  $8.0 \text{ } \Omega$  の条件のとき、最大出力  $276 \text{ mW}$ 、最大効率  $2.39 \text{ } \%$  の結果を得た。

本論文で燃料改質は、燃料を分解して水素を発生させる反応とする。改質手段は、反応のシステム設計が比較的容易なメタノールの水蒸気改質を選択した。改質器は、燃焼流路と改質流路の2つの流路からなる。燃焼流路には、改質反応に必要な熱を供給するために、燃料を燃焼させる燃焼室が形成されている。改質流路には、メタノールと水の混合液が液体のまま改質室に流入しないように、混合液を完全に蒸発させる蒸発室と、蒸気となった混合液に反応熱を加えて、改質触媒上で改質反応を起こす改質室とが形成されている。微小空間では体積あたりの表面積比が増加するため、流路壁面からの熱を混合液に伝達しやすいが、微小構造体は熱容量が小さいため、蒸発が奪う熱で流路壁面の温度が大きく変動し、安定した蒸発に影響する。これらの微小空間特有の現象にたいする蒸発室構造の設計指針のため、蒸発室の圧力損失と改質出力の関係を、実際に作製した蒸発室から検証した。最終的には、改質流路の後方に、一酸化炭素除去器を設計して作製する予定であるが、本論文では改質室の後方の無活用流路に、一酸化炭素をメタンにするメタン化触媒を形成して、COの減少度を測定した。改質出力は  $10 \text{ W}$  を目標とし、この目標を達成するために、燃料改質器は、蒸発室と改質器と燃焼器とが一体化された構造、蒸発室として、微細流路を作製することにより熱伝達面を増加させる構造、燃焼器の両面からの熱を利用する構造の特徴を持つものを設計した。体積  $20 \text{ mm} \times 25 \text{ mm} \times 5.4 \text{ mm}$  ( $2.7 \text{ cm}^3$ ) の燃料改質器を試作し、改質出力を測定した。圧力損失が、 $0.20 \text{ kPa/sccm} \sim 0.56 \text{ kPa/sccm}$  付近で、発生ガス流量が最大値となった。S/C=1.93と1.38で、水素出力、一酸化炭素濃度を、改質燃料と燃焼燃料との流量を変化させながら測定した。燃料改質器は、S/C=1.38、改質燃料流量  $50 \text{ } \mu\text{l/min}$ 、燃焼熱供給量  $11.5 \text{ W}$  (水素  $64.0 \text{ sccm}$ 、空気  $163.2 \text{ sccm}$ ) の条件のとき、最大出力  $7.13 \text{ W}$  (LHV)、最大効率  $37.5 \text{ } \%$  の特性を示した。また、S/C=1.93、改質燃料流量  $10 \text{ } \mu\text{l/min}$ 、燃焼熱供給量  $7.0 \text{ W}$  (水素  $38.9 \text{ sccm}$ 、空気  $98.4 \text{ sccm}$ ) の条件のとき、最小一酸化炭素濃度  $954 \text{ ppm}$  であった。改質流路の後方に、メタン化触媒を形成した改質器のCOの減少度は、設計されていなかったため、メタンは発生したものの、一酸化炭素濃度は  $1000 \text{ ppm}$  程度とほとんど改善されなかった。

燃料を使用するエネルギー源には、燃料供給手段が必要となる。それらに燃料を供給する手段として、消費電力が大きいポンプは使用せず、加圧された燃料タンクからの燃料流量をマイクロバルブの開閉で制御するシステムとした。バルブの駆動源として、低消費電力、生産性から静電駆動を選択した。静電駆動の高い駆動電圧の低下を目的として圧力バランス機能を持つマイクロバルブを設計した。マイクロバルブは、出入口と流路とが形成されている下部ガラス基板、静電駆動部とコルゲート構造のダイヤフラムとが形成されているシリコン基板、および静電駆動用電極と圧力バランス室とが形成されているガラス基板の三層構造になっている。圧力バランスは、ノーマリクローズの実現に供給される流体の圧力を利用し、弁体を開けるときは、供給される流体の圧力により弁体開放に要する力が低減される機能である。体積  $10 \text{ mm} \times 5.7 \text{ mm} \times 2.3 \text{ mm}$  ( $0.13 \text{ cm}^3$ ) のマイクロバルブを試作し、供給圧力  $40 \text{ kPa}$  までのノーマリクローズを実現した。圧力バランス機構の原理検証のため、比較サンプルとして、弁体を一定の力で閉じる加圧型のサンプルを作製した。加圧型と圧力バランス型とで、 $120 \text{ V}$  で駆動する圧力範囲を比較した。加圧型サンプルで駆動する圧力範囲は  $5 \text{ kPa}$  ( $37 - 42 \text{ kPa}$ ) であったのに対し、圧力バ

ランス機構付のマイクロバルブでは圧力範囲 40kPa(0 – 40 kPa)で機能した。また、最小駆動電圧の供給圧力に対する特性は線形にならず、圧力バランス効果が働くことで、最小駆動電圧は供給圧力に対して凸形状を示す特性を示した。圧力バランス型サンプルの供給圧力、電圧、流量の実験結果とシミュレーションは、同様な挙動を示すことを確認した。

マイクロリアクタを搭載した小形電源として、熱電発電と燃料電池とのシステムの成立の可否を、デバイス作製と出力実験とから検証した。熱電発電器で、水素を燃料として 178.2 mW の出力を得ている。本研究の熱電発電器は大量に放熱する構造であったため、ブタンは自立燃焼せず、ブタンを燃料とした場合の自立発電は検証できていない。ブタンを自立燃焼させるためには触媒の性能向上が求められる。また、この熱電発電システムの効率は 2.3 % と低く、燃料のエネルギーの大部分が熱として放出される。実用には、電気と熱とを併用する機器への搭載が効率的である。触媒性能の改善と各機構のシステム化を実現すれば、数百 mW の電気出力と、数 W の熱出力とを発生させることが可能である。

改質器では、水素出力は最大で 7.1 W(LHV)を得、改質効率は 37.5%を達成した。一酸化炭素濃度が 954ppm と高いため、そのまま燃料電池に投入すれば、セルの触媒が被毒してしまう。設計段階では、一酸化炭素をメタンに転化するメタン化触媒は獲得できない状況であったため、温度や空間速度などの使用条件は設計されていない。メタンの発生を確認できたものの、一酸化炭素濃度は 1000ppm と低性能であった。改質燃料のメタノールと水の流量はマイクロバルブで調整される。水素出力で 10 W 得るために、メタノールは 34  $\mu\text{l}/\text{min}$ 、水は 21  $\mu\text{l}/\text{min}$  必要となる。これらの流量は、マイクロバルブにより調整できる。本実験では、メタノールを燃料とすると蒸発による脈動や燃焼効率が低い等の懸念があるため、どちらの制約も受けないことが分かっている水素を燃料とした。燃焼用のメタノール流量は 7  $\mu\text{l}/\text{min}$  必要となる。この流量もマイクロバルブで調整できるが、メタノールの蒸発熱を供給する必要がある、ここにも設計要素が残る。改質型燃料電池は、さまざまな機関で、現在も開発段階でありさらなる性能向上が期待される領域である。各機構のシステム化とそのシステムでの熱設計が、小形改質型燃料電池システムを実現する鍵となる。

## 論文審査結果の要旨

マイクロエレクトロニクスによって情報処理や通信の技術は大きく進歩しているが、電源の小形・高性能化は相対的に遅れその開発が望まれている。半導体集積回路の製造技術を応用した立体的な微細加工技術であるマイクロマシニングを用いると、MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) と呼ばれる高付加価値な部品を製作することができる。本論文は、この MEMS 技術を用い携帯用電子機器のための小形電源を開発することを目的として、特に燃料を燃焼させて熱電発電したり、燃料を改質して燃料電池用の水素ガスを生成することにより、燃料カセットを交換することで連続的に使える小形電源システムに関する研究をまとめたもので、全編 6 章よりなる。

第 1 章は序論であり、本研究の背景および関連分野の動向について述べている。

第 2 章ではマイクロ燃焼器について、微小空間での燃焼や燃料の問題、マイクロ燃焼器の設計・試作、および燃焼実験や、解析結果について述べており、実験結果は解析結果と一致する。

第 3 章では熱電発電器に関して述べている。これは燃料をマイクロ燃焼器で触媒燃焼させ、その熱を利用し熱電素子モジュールで電気に変換するものである。燃料にはメタノールやブタンあるいは水素を使用し、シリコンを用いて MEMS で製作した微小燃焼器で発電している。燃焼器の構造や触媒の工夫などを行い、電気出力を解析結果と比較して議論している。

第 4 章では燃料改質器について述べている。これは固体高分子型燃料電池に必要とされる水素ガスを、触媒を用いた水蒸気改質反応によってメタノールと水から生成するマイクロリアクタである。この反応は吸熱反応であるため必要な反応熱はアルコールと空気を用いたマイクロ燃焼器で供給する必要があるため、燃料改質器は、改質リアクタ／燃焼リアクタ／改質リアクタの 3 層構造となっている。点火用のマイクロヒータや、燃料を供給する蒸発器などを含めたシステムは実用レベルのシステムとして完成し、優れた性能が得られている。これは有用な成果である。

第 5 章では、燃料供給制御用のマイクロバルブについて述べている。これは燃料電池の電気負荷に応じてメタノールを制御して供給するのに用いるものである。新しい圧力バランス機構のついたマイクロバルブを考案しているが、これはバルブダイアフラムの両側の圧力が釣り合うようにして、静電引力で駆動できるようにしたものであり、有用な方法を提供している。

第 6 章は結論である。

以上要するに本論文は、マイクロマシニングによる MEMS 技術を用い携帯用電子機器の電源開発を目的として、マイクロ燃焼器、およびそれを発展させた燃料改質器の製作に成功するとともに、その設計指針を明らかにしたものである。小形電源のための有用な要素開発に貢献し、ナノメカニクス工学とエネルギー工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。